

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05914

研究課題名(和文) 高強度・高延伸性を有する高性能ゲルの分子機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of molecular mechanism of high performance gel with high strength and high ductility

研究代表者

古賀 毅 (Koga, Tsuyoshi)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80303866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、組み替えネットワーク理論と分子動力学シミュレーション法を用いて、高強度・高延伸性を示す高性能ゲルの特徴的な物性を生み出している分子論的メカニズムを研究した。

(1) 環動ゲルが示す特徴的な力学挙動と溶媒透過性を、分子動力学シミュレーションにより再現し、その分子論的機構の解明した。(2) テトラPEGゲルの構造と力学物性に関する研究を行い、ネットワーク構造と力学物性の相関の分子機構を解明した。(3) 分子動力学シミュレーションを用いて、剛直な高分子から成るネットワークと柔軟な高分子からなるネットワークが相互貫入型したダブルネットワークを作成し、犠牲結合による高性能化の分子機構を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゲルのネットワーク構造と弾性の関係についての研究は、高分子研究の黎明期からの歴史があり、多くの理論的アイデアが提案されてきたが、絡み合いや架橋点のゆらぎの効果などを理論的に精密に考慮するのは困難であった。本研究ではネットワーク構造と弾性に関する多くの知見が得られ、その基礎的な理解が大きく前進したので、その学術的意義は大きいと考えられる。

また、高分子ゲルの高性能化は様々な手法を用いて試行錯誤的に行われてきたが、本研究により高性能化の分子機構が解明されたので、これを基礎として新規高性能ゲルを分子レベルから設計する設計指針の構築が可能となると考えられるので、大きな社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we used a transient network theory and molecular dynamics simulations to study the molecular mechanism that has produced the characteristic properties of high-performance gels exhibiting high strength and high ductility.

(1) The characteristic mechanical behavior and solvent permeability of slide-ring gels were reproduced by molecular dynamics simulations, and the molecular mechanism was elucidated. (2) We studied the structure and mechanical properties of tetra-PEG gel, and elucidated the molecular mechanism of the correlation between network structure and mechanical property. (3) Molecular dynamics simulation was used to create a double network in which a rigid polymer network and a flexible polymer network were interpenetrated, and the molecular mechanism of enhancing performance by sacrificial bonding was elucidated.

研究分野：高分子物性理論

キーワード：ゲル 高強度 高延伸性 環動ゲル テトラPEGゲル ダブルネットワークゲル 組み替え網目理論 分子動力学シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、高強度や高延伸性を有する高性能ゲル(環動ゲル, ナノコンポジットゲル, ダブルネットワークゲル, テトラ PEG ゲルなど)の開発が盛んに行われ, その分子論的機構が様々な測定手法を使って詳細に研究されている。

このような近年のゲル研究の新展開を機に, より精密な解析・評価技術が求められていたり, 新しい理論的アイデアが必要とされている課題も多いので, ゲルの理論・シミュレーションによる解析法はますます重要になっている。

ゲルの理論的研究は, 現在では上記のような実験的研究に比べると数としては多くないが, 歴史的に見れば, Flory や Stockmayer のゲル化の理論や Kuhn のゴム弾性の理論などに代表されるように, 高分子研究の黎明期から常に重要な役割を担ってきた。また最近では, 粗視化分子動力学法などのシミュレーション[例えば M. Pütz, K. Kremer, and R. Everaers, Phys. Rev. Lett., 84(2000)298]により, 構造と力学物性の関係, 特にゲルの場合にはネットワークの構造と弾性の関係を明確に議論することが可能となってきた。

一方申請者は, 会合性高分子のレオロジー的性質を理論・分子シミュレーションにより研究してきた。理論的には, 両末端に疎水基を有する水溶性高分子(テレケリック会合高分子)が形成する物理架橋ゲルが示す特徴的な粘弾性的性質の分子機構を, 申請者らが発展させてきた「組み替えネットワーク理論」を用いて解明した。特に最近, 実験研究者と共同で理論と実験の詳細かつ系統的な比較(線形粘弾性, 非線形定常粘度, 応力成長関数)を行い, 両者が定量的に一致することを示した。これらの研究により, テレケリック会合高分子溶液の粘弾性的性質に関しては, 理論的に実験結果の定量的説明・予測が可能な段階に到達したと考えられる。更に, テレケリック会合高分子の粘弾性的性質の研究に適した MD シミュレーション用のモデル・スキームの開発を行い, シア・シックニング現象を非平衡 MD シミュレーションにより初めて再現することに成功し, その分子論的機構を解明した。最近はこのような方法論を, 様々な高分子ゲルに適用し, 研究を展開している。

このようにこれまで発展させてきた研究手法を高性能ゲルに適用することにより, その分子機構を解明できると考えたのが, 本研究の着想に至った経緯である。

### 2. 研究の目的

本研究では, 申請者が発展させてきた「組み替えネットワーク理論」と分子動力学(MD)シミュレーション法を, 高強度・高延伸性を有する高性能ゲル(環動ゲル, テトラ PEG ゲル, ダブルネットワークゲルなど)に適用し, 特徴的な力学物性を生み出している分子論的メカニズムを解明し, その制御を行う理論的基礎を構築する。本研究課題では以下に挙げる三つのテーマに焦点を絞って研究を行う。

(1) 環動ゲルの力学物性と溶媒透過性の分子機構の解明: 環動ゲルの示す特徴的な力学挙動と溶媒透過性を分子動力学シミュレーションにより再現し, それらの分子論的機構の詳細を明らかにする。

(2) テトラ PEG ゲルの構造と物性の相関の解明: テトラ PEG ゲルは理想ネットワークに近い構造ができると考えられているので, これをモデル系として, ネットワークの構造と力学物性の関係を明らかにする。

(3) 犠牲結合による高強度化機構の解明: ダブルネットワークゲルの高性能化の機構として, 相互貫入した2つのネットワークの剛直な成分が変形時に破壊されることによって「犠牲」となり, ゲル全体の高強度・高延伸性が実現されているというアイデアが提案されている。この考えに沿って, 化学架橋ゲルに物理架橋を犠牲結合として導入して高性能化を図ろうとする試みも行われている。しかし, その分子論的機構の詳細は未解明である。犠牲結合による高性能化の分子機構を解明し, 新規ゲルの設計指針を構築する。

### 3. 研究の方法

本研究では, 申請者が発展させてきた「組み替えネットワーク理論」と分子動力学(MD)シミュレーション法を, 高性能ゲルに適用し, その特徴的な物性を生み出している分子論的メカニズムを解明する。具体的には次の研究を行う:(1) 環動ゲルの力学物性と溶媒透過性の分子機構の解明, (2) テトラ PEG ゲルの構造と物性の相関の解明, (3) 犠牲結合による高強度化機構の解明。それぞれのテーマにおいて, ネットワーク構造の精密な解析を行い, これと力学物性などの計算結果とを比較・検討し, 特徴的な物性の分子機構を解明する。

(1) 環動ゲルの力学物性と溶媒透過性の分子機構の解明

まずポリロタキサンモデル化を行う。この系は, PEG(ポリエチレングリコール)鎖にシクロデキストリン(CD)が包接したポリロタキサンを架橋して形成したゲルである。複数のビーズを用いてシクロデキストリンの環構造をモデル化することも可能であるが, ここでは簡単のために PEG 上のシクロデキストリンの位置を表す仮想的なビーズを導入する。

ネットワークの作成は, 実験と同様にポリロタキサン上の仮想ビーズ同士を架橋して現実の環動ゲルの8の字架橋に対応する架橋構造を作成する。

計算手法は, これまでの研究で実績のある平衡・非平衡分子動力学法を用いる。計算用プログラム及びネットワーク構造解析などの解析プログラムは作成済みである。

計算条件(架橋濃度, CD/PEG のモル比など)を系統的に変えた場合のシミュレーションを

を行い、ネットワークの構造解析を行う。

等方変形時の応力の計算を行い、平衡膨潤状態を決定する。

様々な変形下での力学物性の計算を行い、計算結果の解析から力学物性の分子機構を考察する。

溶媒透過のシミュレーションを実行し、流速の圧力依存性を計算し、その分子機構を考察する。

#### (2) テトラPEGゲルの構造と物性の相関の解明

まず、末端に異なる官能基を有する2種類の四分岐高分子をバネ・ビーズモデルにより作成する。

実験と同様に異種官能基間で反応が起こるとして、架橋濃度を変化させながら反応プロセスのシミュレーションを行う。

実験では、理想的なネットワークに近い構造が形成されると報告されているが、実際には2分子間に欠陥が生じる。2分子間の結合状態を4種類に分類し、結合状態の架橋濃度依存性を検討する。

反応により形成したネットワークの構造解析を行い、弾性有効架橋点数、弾性有効鎖数、弾性有効鎖長分布などを算出する。

反応により形成したネットワークに等方膨潤を行い、平衡膨潤状態を決定する。

得られた平衡膨潤状態を出発点として、一軸伸長を行い、弾性率を算出する。

得られた弾性率と構造解析結果を比較し、ネットワークの構造と力学物性の関係を明らかにする。

#### (3) 犠牲結合による高強度化機構の解明

犠牲結合の研究は、ダブルネットワークや化学架橋ゲルに物理結合を導入した系などがあるが、まず後者をモデル化する。

高分子鎖をダイヤモンド格子状に配置した4分岐の架橋点を有する理想ネットワークを作成する。

犠牲結合を導入するために、高分子鎖に会合する球状粒子を導入する。これにより高分子鎖間に物理結合が生じるので、これが犠牲結合として作用すると考えられる。

変形速度を変えて、力学物性解析を行い、物理結合の結合寿命との関係を考察する。

この系に、組み替え網目理論を拡張して適用し、物理結合が弾性率や延伸性にどのような影響を与えるのかを解析し、犠牲結合の機構を理論的に解明する。

ダブルネットワークに対してもシミュレーションを実行し、高強度・高延伸性の分子機構を解明する。

## 4. 研究成果

平成28年度は、ポリエチレングリコール鎖にシクロデキストリンが包接したポリロタキサンを架橋して形成した環動ゲルの力学物性と溶媒透過性の分子機構に関する研究を行った。

力学物性に関しては、分子シミュレーションと理論解析により二軸伸長時の応力挙動の研究を行い、化学架橋ゲルでは鎖の伸びきり効果のためにガウス鎖の結果から大きく外れること、環動ゲルの二軸伸長時の応力挙動は架橋点の移動によりガウス鎖の結果と近くなることが分かった。

溶媒透過性に関しては、シミュレーションにより、系中のゲルの架橋率を変えて異なる圧力勾配に対する流速を計算した。ある閾値となる圧力勾配を境に流速が急激に増加するという実験の傾向と一致する結果が得られた。シミュレーション結果を詳細に解析したところ、流速が大きい領域では、シクロデキストリンが鎖に沿って移動することにより長い部分鎖の割合が増加し、ネットワークに大きな穴のあいた構造が形成されることが分かった。

平成29年度は、4分岐のプレポリマーの末端間を反応させることで形成されるテトラPEGゲルの構造と力学物性に関する研究を行った。分子シミュレーションにより一軸伸長時の応力を計算し、ラジカル重合で作成したゲル、プレポリマーを末端結合で作成したゲルなどと比較し、テトラPEGゲルモデルの弾性率が最も大きいことが分かった。これがネットワーク構造の違いに起因すると考え、ネットワーク構造中の弾性的に有効な部分鎖の数を計算したところ、テトラPEGゲルが他の方法で作成したゲルに比べて弾性有効鎖密度が高く、より効果的に架橋鎖が形成されていることが分かった。

更に、高濃度で作成したテトラPEGゲルと末端結合ゲルの弾性率が、アフィンネットワーク理論から予測される値よりも大きくなることを見出した。この原因が部分鎖同士のトポロジカルな拘束にあると考え、これを架橋点間を部分鎖間のすり抜けを禁止した状態で最短の部分鎖で結び、部分鎖間の接触点数を評価するという方法で計算した。その結果、テトラPEGゲル及び末端結合ゲルでトポロジカルな拘束による寄与が弾性率に大きな影響を与えていることが分かった。

平成30年度は、クレイ分散水溶液中でポリイソプロピルアクリルアミドを重合させることによって形成されたナノコンポジットゲル及び剛直な高分子と柔軟な高分子の相互貫入型ネットワークであるダブルネットワークゲルの力学物性に関する研究を行った。

ナノコンポジットゲルに関しては、高分子と円盤状粒子から構成されるネットワークの構造と力学物性に関して粗視化分子動力学シミュレーションを用いて計算し、クレイと高分子から

形成されるナノコンポジットゲルの高強度化の基本メカニズムについて明らかにした。円盤状粒子と高分子間の水素結合によりネットワークは密な架橋構造を形成し、高いヤング率と破断伸度を示した。特に高い破断伸度に対して高分子の分子量が重要であることが分かった。低伸長比の一軸伸長変形下ではネットワークの架橋構造は維持され、応力が伸長比に対してほぼ線形に増加することが示された。一方、高伸長比では吸着した高分子鎖が円盤状粒子より引き剥がされることで、多数の短い架橋鎖が少数の長い架橋鎖に変化し、応力の増加が抑制されることが分かった。これらの計算結果は報告されている実験結果と定性的に一致した。

ダブルネットワークゲルに関しては、ラジカル重合をモデル化して、剛直な高分子から成る第1ネットワークと柔軟な高分子からなる第2ネットワークが相互貫入型したネットワークを作成し、粗視化分子動力学シミュレーションを用いて、ダブルネットワークゲルの伸長時の構造と力学物性について解析を行った。それぞれのネットワークの組成比、モノマーに対する架橋剤量をパラメータとして計算を行うとともに、ネットワーク間の相互作用を導入したモデルについても検討を行った。第1ネットワークを密に、第2ネットワークを非常に疎に架橋することで、伸長時の第1ネットワークの犠牲結合としての効果が向上することが分かった。ネットワーク間に相互作用を導入したモデルにより力学物性が向上し、実験系の傾向により近い応力ひずみ曲線が得られ、ダブルネットワークゲルの高強度機構には、ネットワーク間の親和性が重要であることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

Tsutomu Furuya, Keita Yamamoto, and Tsuyoshi Koga, Effects of Added Physical Cross-Linkers on Mechanical Properties of Polymer Networks, *Macromol. Theory Simul.*, 査読有、28、2019、1800042

DOI: 10.1002/mats.201800042

Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular Simulation of Structures and Mechanical Properties of Nanocomposite Networks Consisting of Disk-shaped Particles and Polymers, *Soft Matter*, 査読有、14、2018、8293-8305

DOI: 10.1039/C8SM01437J

Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular Simulation of Structure Formation and Rheological Properties of Mixtures of Telechelic and Monofunctional Associating Polymer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 査読有、56、2019、1251-1264

DOI: 10.1002/polb.24716

Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Theoretical Study of Inclusion Complex Formation of Cyclodextrin and Single Polymer Chain, *Polymer*, 査読有、131、2017、193-201

DOI: 10.1016/j.polymer.2017.10.031

Hiroto Ozaki, Tsutomu Indei, Tsuyoshi Koga, Tetsuharu Narita, Physical gelation of supramolecular hydrogels cross-linked by metal-ligand interactions: Dynamic light scattering and microrheological studies, *Polymer*, 査読有、128、2017、363-372

DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.077

Hiroto Ozaki, Tetsuharu Narita, Tsuyoshi Koga and Tsutomu Indei, Theoretical Analysis of Critical Flowable Physical Gel Cross-Linked by Metal Ions and Polyacrylamide-Derivative Associating Polymers Containing Imidazole Groups, *Polymers*, 査読有、9、2017、256

DOI: 10.3390/polym9070256

Hiroto Ozaki, Tsuyoshi Koga, Network Formation and Mechanical Properties of Telechelic Associating Polymers with Fixed Junction Multiplicity, *Macromol. Theory Simul.*, 査読有、26、2017、1600076

DOI: 10.1002/mats.201600076

Hiroto Ozaki, Tsuyoshi Koga, Theoretical Study of Network Formation and Mechanical Properties of Physical Gels with a Well-Defined Junction Structure, *J. Phys. Chem. B*, 査読有、120、2016、7745-7753

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05183

Hiroyuki Kojima, Tsuyoshi Koga, Statistical Thermodynamic Theory of Heat-Induced Gelation of Aqueous Methylated Polyrotaxane Solutions, *Macromolecules*, 査読有、49、2016、7015-7024

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01644

[学会発表](計41件)

平岩竜一, 古賀毅, 分子シミュレーションによるダブルネットワークゲルの高靱性の分子機構、第66回レオロジー討論会、2018

古谷勉, 古賀毅, ラジカル重合によって得られるネットワークの構造と力学物性に関する分子シミュレーション、第67回高分子討論会、2018

平岩竜一, 古賀毅, 分子シミュレーションによるダブルネットワークゲルの高靱性の分子機

構、第 67 回高分子討論会、2018

古谷勉, 山本啓太, 古賀毅、ナノ粒子/高分子混合ゲルの力学特性に関する理論研究、第 67 回高分子学会年次大会、2018

柴田基樹, 古谷勉, 古賀毅、会合性高分子のゲル化の分子シミュレーション II: 分子内・分子間会合の競合、第 67 回高分子学会年次大会、2018

上羽航暉, 古賀毅、末端官能性四分岐ポリマーからなる物理架橋ゲルの構造制御、第 67 回高分子学会年次大会、2018

釣本輝希, 古賀毅、エラストマーの緩和に関する分子シミュレーションダンダリング鎖の影響、第 67 回高分子学会年次大会、2018

中川友憲, 中建介, 古賀毅、かご型シルセスキオキサンを主鎖に有するポリマーの凝集構造の分子シミュレーション、第 67 回高分子学会年次大会、2018

小山内健太, 古谷勉, 古賀毅、高分子ゲルの構造と物性に重合法が及ぼす影響に関する分子シミュレーション、第 66 回高分子討論会、2017

栗本拓弥, 古谷勉, 古賀毅、可動架橋点を持つ高分子ネットワークの破壊挙動、第 66 回高分子討論会、2017

林慎二郎, 古谷勉, 古賀毅、会合性高分子から成る物理ゲルの摩擦に関する分子シミュレーション、第 66 回高分子討論会、2017

細江夏樹, 古谷勉, 古賀毅、両親媒性ゲルの力学物性の分子シミュレーション、第 66 回高分子討論会、2017

山本啓太, 古谷勉, 古賀毅、コロイドと会合する高分子から成るネットワークの力学物性に関する分子シミュレーション、第 66 回高分子討論会、2017

Tsutomu FURUYA, Tsuyoshi KOGA, Computational Study of Structure and Rheological Properties of Physical Gels Consisting with Associating Polymer and Surfactant, IUMRS-ICAM 2017, 2017

Shinjiro HAYASHI, Tsutomu FURUYA, Tsuyoshi KOGA, Molecular Simulation of Polymer Gels: Frictional Behaviors of Transient Network, IUMRS-ICAM 2017, 2017

Keita YAMAMOTO, Tsutomu FURUYA, Tsuyoshi KOGA, Molecular Simulation of Mechanical Properties of Networks Consisting of Polymers Associating with Colloids, IUMRS-ICAM 2017, 2017

古谷勉, 古賀毅、シクロデキストリンと高分子一本鎖の包摂錯体形成機構に関する理論研究、第 66 回高分子学会年次大会、2017

Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Computational study of structure and rheological properties of physical gels consisting with associating polymer and surfactant, GelSympo2017, 2017

Hiroki Tanaka, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of structure and mechanical properties of gels formed by end-linking of tetra-arm polymers, GelSympo2017, 2017

Kenta Osanai, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of polymer gels: Effects of polymerization processes on structure and mechanical properties of networks, GelSympo2017, 2017

⑲ Takuya Kurimoto, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Fracture behavior of polymer networks with sliding junctions, GelSympo2017, 2017

⑳ Shinjiro Hayashi, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of polymer gels: Frictional behaviors of transient networks, GelSympo2017, 2017

㉑ Natsuki Hosoe, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of polymer gels: Effects of hydrophobic subchains on elastic properties, GelSympo2017, 2017

㉒ Keita Yamamoto, Tsutomu Furuya and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of mechanical properties of networks consisting of polymers associating with colloids, GelSympo2017, 2017

㉓ Hiroki Tanaka and Tsuyoshi Koga, Molecular simulation of structure and mechanical properties of gels formed by end-linking of tetra-arm polymers, IPC2016, 2016

㉔ 尾崎弘人, 古賀毅、構造が制御された架橋点をもつ物理ゲルのレオロジーに関する理論的研究、第 65 回高分子討論会、2016

㉕ 山本啓太, 古賀毅、会合性高分子から成るネットワークの力学物性に関する分子シミュレーション、第 65 回高分子討論会、2016

㉖ 古賀毅、会合性高分子の理論・分子シミュレーション、第 65 回高分子学会年次大会、2016

㉗ 小島広之, 古賀毅、メチル化ポリロタキサン水溶液の熱誘起ゲル化の統計熱力学理論、第 65 回高分子学会年次大会、2016

㉘ 小山内健太, 古賀毅、高分子ゲルの分子シミュレーション: 重合法がネットワークの構造と力学物性に与える影響、第 65 回高分子学会年次大会、2016

㉙ 林慎二郎, 古賀毅、架橋点の官能数がネットワークの弾性に及ぼす効果に関する分子シミュレーション、第 65 回高分子学会年次大会、2016

㉚ 細江夏樹, 古賀毅、高分子ゲルの分子シミュレーション: 疎水性効果が力学物性に及ぼす影

響、第 65 回高分子学会年次大会、2016

③③ 山本啓太,古賀毅、会合性高分子から成るネットワークの力学物性に関する分子シミュレーション、第 65 回高分子学会年次大会、2016

〔図書〕(計 1 件)

古賀毅,古谷勉,他 90 名、技術情報協会、ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事例集、2018、691

## 6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。